

Kinetische Untersuchungen über den Zerfall der Äthylnitrolsäure in saurer Lösung.

Von

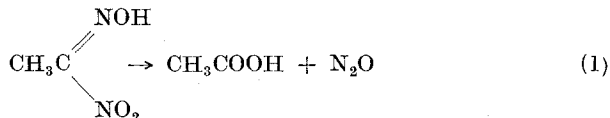
A. Maschka und A. Mirna¹.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

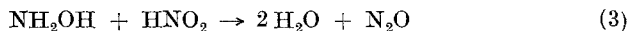
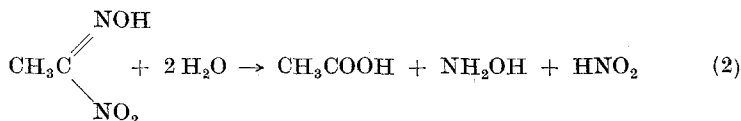
Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Der Zerfall der Äthylnitrolsäure in schwefelsaurer Lösung wurde von V. Meyer² eingehend studiert, so daß die Stöchiometrie des Umsatzes



gesichert erscheint. Diese Bruttogleichung zerlegt Meyer in folgende Teilreaktionen:



und hat in diesem Zusammenhang den Umsatz (3) gleichfalls eingehend untersucht³. Wieland konnte später, allerdings am Beispiel der Benznitrolsäure, die von Meyer angegebene Reaktion (1) noch weiter aufspalten, indem er nachwies, daß zunächst Nitriloxyd und salpetrige Säure entstehen⁴. Frühere Untersuchungen an Benznitriloxyd zeigen, daß es in ätherischer Lösung beim Behandeln mit Salzsäure in die entsprechende Karbonsäure

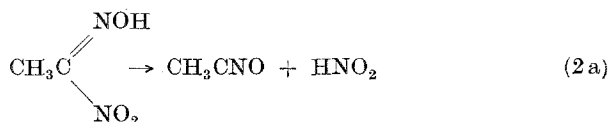
¹ Auszug aus der Dissertation von A. Mirna, Techn. Hochschule Wien (1949).

² Liebigs Ann. Chem. **175**, 127 (1875). — Vgl. auch J. Tscherniak, Liebigs Ann. Chem. **180**, 166 (1876).

³ Liebigs Ann. Chem. **175**, 141 (1875). — Vgl. auch W. Wislicenus, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 771 (1893).

⁴ W. Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 418 (1907).

und Hydroxylamin übergeht⁵. Wenn man annimmt, daß für Äthylnitrolsäure und Äthylnitroxid in wäßrigen, sauren Lösungen dasselbe gilt, dann kann man die Reaktion (2) weiter zerlegen in:



In der vorliegenden Arbeit wird der Bruttoumsatz (1) in saurer Lösung kinetisch untersucht, und zwar sowohl an der Abnahme der Nitrolsäure, als auch an der Bildung des Stickoxyduls. Die Verfolgung eines Versuches gleichzeitig nach beiden Arten hatte sich wegen verschiedener, durch das Probeziehen aus der flüssigen Phase hervorgerufener Mängel als nachteilig erwiesen. Es wurden daher unter jeweils gleichen Ausgangsbedingungen Versuche entweder nur an der Abnahme der Nitrolsäure oder nur an der Bildung des Stickoxyduls gemessen.

Experimentelles.

Die Darstellung der Äthylnitrolsäure erfolgte im wesentlichen nach dem von Meyer⁶ beschriebenen, etwas modifizierten Verfahren⁷.

Apparatur. Die Versuche wurden in einer „Reaktionsente“ (Inhalt etwa 600 ccm) vorgenommen, die im Thermostaten geschüttelt wurde (Abb. 1). Durch den Trichterhahn 1 werden die Lösungen eingebracht. Über den Hahn 3 wird unter Verwendung einer Glasspirale die Verbindung mit der Gasbürette hergestellt. Die Entnahme von Proben aus der Reaktionslösung zur Bestimmung der Nitrolsäurekonzentration erfolgt über Hahn 2, indem man durch Heben des Niveaugefäßes N in der Ente Überdruck herstellt und so durch das am oberen Ende gekrümmte Steigrohr durch den offenen Hahn 2 Flüssigkeit in ein Meßgefäß herausdrückt. Die ersten Anteile aller entnommenen Proben wurden verworfen.

Versuchsdurchführung. Unmittelbar vor Versuchsbeginn wurde eine gewogene Menge frisch bereiteter Nitrolsäure in Wasser, das bereits die Versuchstemperatur hatte, zur gewünschten Konzentration gelöst⁸. Zur Kontrolle wurde jeweils der molare Extinktionskoeffizient ϵ ermittelt, indem eine Probe dieser Lösung mit destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen — entsprechend dem Säurezusatz beim Versuch — verdünnt wurde. Davon wurden 5 ccm zur „Stoppung“ verwendet, wobei in der später beschriebenen Weise verfahren wurde. Der Rest der Lösung wurde in die Ente eingebracht und sodann mit einer bekannten Menge verdünnter Schwefelsäure von ent-

⁵ A. Werner und H. Buss, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2193 (1894).

⁶ Liebig's Ann. Chem. **175**, 97 (1875). — Vgl. auch J. Tscherniak, Liebig's Ann. Chem. **180**, 166 (1876).

⁷ Vgl. die vorangehende Arbeit von H. Schmid, A. Maschka und E. Eipeltauer.

⁸ Die Zersetzlichkeit wäßr. Nitrolsäurelösungen schloß eine Vorrats-haltung in Form einer Stammlösung aus.

sprechender Temperatur versetzt⁹, so daß die entstehende Mischung schon Versuchstemperatur hatte.

Die Menge des im Verlaufe der Reaktion entstehenden Stickoxyduls wurde in der Bürette abgelesen. Als Sperrflüssigkeit verwendeten wir Paraffinöl oder Quecksilber.

Zur Bestimmung der Abnahme der Nitrolsäurekonzentration wurden dem Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit Proben entnommen und mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Dadurch wird einerseits die Reaktion „gestoppt“ und anderseits geht die Nitrolsäure in das intensiv rot gefärbte Nitrolat über, dessen Konzentration photometrisch leicht bestimmbar ist⁷. Es wurde die Feststellung gemacht, daß beim Einlaufenlassen der Stopplauge

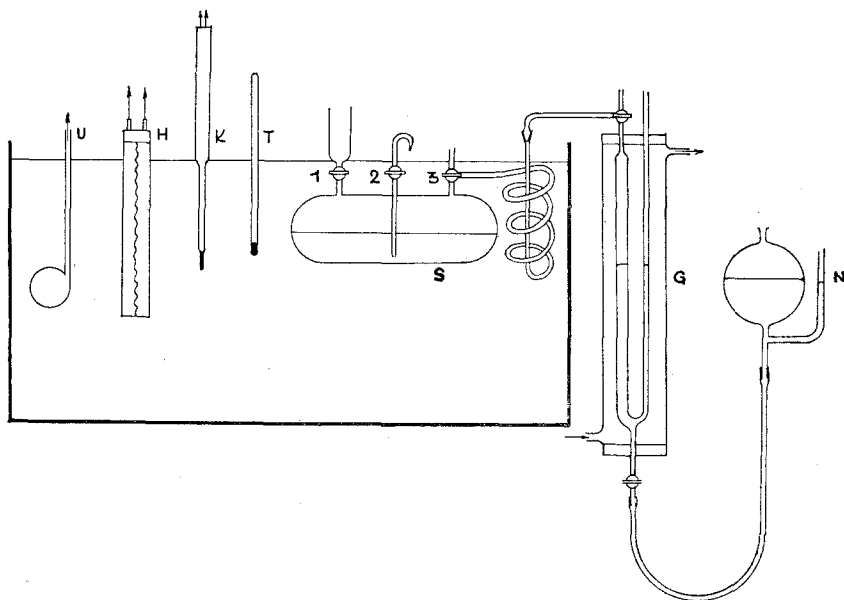


Abb. 1. G Gasbürette, N Niveaugefaß, K Kontaktthermometer, T Kontrollthermometer, H Heizkörper, S Schüttelente, U Umlaufpumpe.

in die saure Reaktionslösung die Extinktionswerte um einige Prozente größer waren als beim umgekehrten Vorgang, bei dem während des Stoppens offenbar ein größerer Zerfall an Nitrolsäure auftritt. Es wurde daher die Stoppung stets durch Einlaufenlassen der Lauge in die saure Lösung bewerkstelligt.

Da entsprechend der Schwefelsäure, die in den Versuchslösungen vorhanden ist, in den gestoppten Lösungen wechselnde Mengen an Natriumsulfat gelöst waren, mußte dessen Einfluß auf die Extinktion festgestellt werden. Tabelle 1 und Abb. 2 zeigen die Verhältnisse.

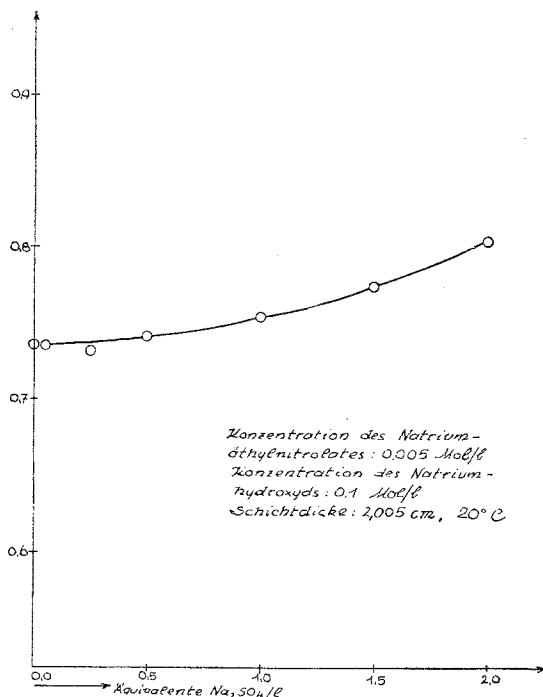
Es ergibt sich ein schwaches Ansteigen der Extinktion mit zunehmender Natriumsulfatkonzentration. Um den dadurch bedingten Fehler einzuengen, wurde bei allen Versuchen unter Verwendung einer mit der entsprechenden Menge Natriumsulfat versetzten Natronlauge gestoppt, so daß die Konzentration des Natriumsulfats in der Endlösung stets 1 Mol/Liter betrug. Mit

⁹ Ist die Reihenfolge des Zusammenbringens der Komponenten anders, dann kann sich während des Herstellens des Reaktionsgemisches ein beträchtlicher Teil der Nitrolsäure zersetzen.

Tabelle 1. Einfluß der Natriumsulfatkonzentration auf die Extinktion.

0,005 Mole nitrolsaures Natrium/Liter; 0,1 Mol Natriumhydroxyd/Liter;
Schichtdicke $s = 2,005$ cm, Temp. 20°C .

Na_2SO_4 -Zusatz Mole/Liter	0	0,025	0,125	0,250	0,500	0,750	1,00
Extinktion	0,74	0,74	0,73	0,74	0,76	0,77	0,81

Abb. 2. Einfluß der Natriumsulfatkonzentration auf die Extinktion bei 20°C .

einer Lösung von 0,005 Molen nitrolsaurem Natrium und 1 Mol Natriumsulfat pro Liter wurde zwischen 15 und 35°C die Temperaturabhängigkeit der Extinktion gemessen. Innerhalb dieses Temperaturintervalles ergab sich eine Zunahme der Extinktion um etwa 6% (siehe Tabelle 2 und Abb. 3).

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Extinktion.

0,005 Mole nitrolsaures Natrium, 1 Mol Natriumsulfat und 0,1 Mol Natriumhydroxyd pro Liter; Schichtdicke $s = 2,005$ cm.

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	15	20	25	30	35
Extinktion	0,79	0,81	0,82	0,83	0,84

Beim Stoppen wurde folgendermaßen verfahren: 5 cm Stopplösung wurden unter Kühlung in 5 cm der Probelösung so einlaufen gelassen, daß

die Temp. dabei nicht über 20°C anstieg. Die Konzentrationen der Stopplösung an Lauge und Natriumsulfat waren so gewählt, daß in der Endlösung das Verhältnis von nitrolsaurem Natrium zur freien Natronlauge etwa 1 : 20, bei Versuchen in schwefelsaurer Lösung die Konzentration des Natriumsulfats jeweils 1 Mol/Liter und die des nitrolsauren Natriums ungefähr 0,01 Mol/Liter betrug.

Versuchsbedingungen. Die Konzentration der Nitrolsäure wurde im Bereiche 0,005 bis 0,015 Mole/Liter variiert; in den meisten Fällen betrug

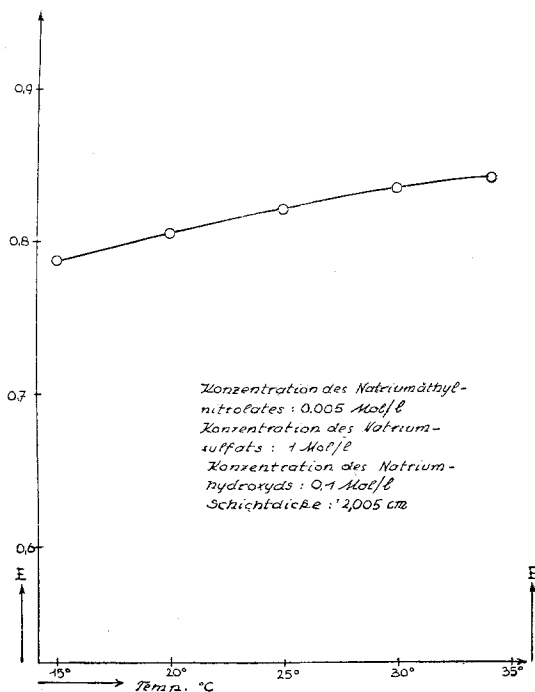


Abb. 3. Einfluß der Temperatur auf die Extinktion.

sie etwa 0,01 Mol/Liter. Den Reaktionslösungen wurden wechselnde Mengen Schwefelsäure (0,05 bis 2 Mole/Liter) zugesetzt. Es werden auch einige Ergebnisse von Versuchen mit Salzsäurezusatz mitgeteilt. Die Untersuchungen wurden bei 20, 30 und 40°C durchgeführt.

Ergebnisse.

Die photometrisch gemessenen Versuche. Die Auswertung der Versuchsdaten zur Ermittlung der Potenz, mit der die Nitrolsäurekonzentration in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, zeigt, daß für die erste Ordnung gangfreie und annähernd konstante Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten erhalten werden. Ersetzt man im Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

die jeweiligen Konzentrationen $(a - x)$ der Nitrolsäure durch die gemessenen Extinktionswerte E gemäß

$$E = \varepsilon c s = \varepsilon (a - x) s$$

$$a - x = \frac{E}{\varepsilon s}$$

dann erhält man

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{E_1 s_2}{E_2 s_1}$$

In Tabelle 3 sind beispielsweise die Daten eines Versuches wiedergegeben. Die aus anderen Versuchen berechneten Mittelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Tabelle 4 verzeichnet. Bei allen Versuchen wurde bis zu einem etwa 80- bis 90%igen Umsatz gemessen.

Tabelle 3.

Konz. der Schwefelsäure: 1,50 Mole/Liter; Konz. der Nitrolsäure: 0,0101 Mole/Liter; Schichtdicke: $s = 2,005$ cm; $\varepsilon = 79,5$; Temp. $39,5^\circ$ C.

Zeit in Stdn.	Extinktion E der gestoppten Lösung	$10^4 \frac{E}{\varepsilon s}$	$\log 10^4 \frac{E}{\varepsilon s}$	$k \cdot 10^3$
0,00	0,798	50,1	1,6998	
0,25	0,629	39,5	1,5966	(412)
0,75	0,584	36,7	1,5647	64
1,75	0,512	32,3	1,5079	57
2,25	0,488	30,7	1,4871	42
3,25	0,442	27,7	1,4425	45
4,00	0,411	25,8	1,4116	41
5,00	0,356	22,3	1,3483	63
6,00	0,309	19,4	1,2867	62
10,00	0,173	10,9	1,0374	62
23,50	0,036	2,26	0,3541	51
				Mittel: 54

In Abb. 4 sind die Ergebnisse von Versuchen mit verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen bei annähernd gleicher Konzentration der Nitrolsäure und in Abb. 5 die daraus berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten in Abhängigkeit von der Normalität der Schwefelsäure dargestellt. Es ist ersichtlich, daß der Zerfall der Nitrolsäure offenbar von H-Ionen katalysiert wird und daß bis etwa 3 n Schwefelsäure Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Schwefelsäurenormalität besteht. Es ist dies jener Bereich, in dem auch die mittlere Ionenaktivität der Schwefelsäure mit der Normalität linear ansteigt. Hier ergibt sich als Mittelwert für den durch die Normalität der

Schwefelsäure dividierten Geschwindigkeitskoeffizienten $\frac{2k}{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0,018$ ($39,5^\circ \text{C}$; Zeit in Stdn.). In konzentrierteren Schwefelsäuren nimmt die katalytische Wirksamkeit stärker zu.

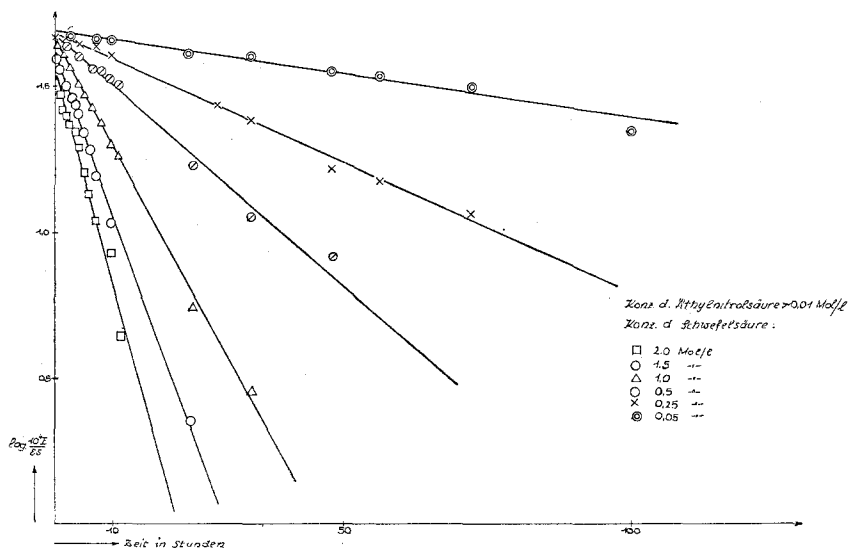


Abb. 4. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Schwefelsäurekonzentration ($39,5^\circ \text{C}$).

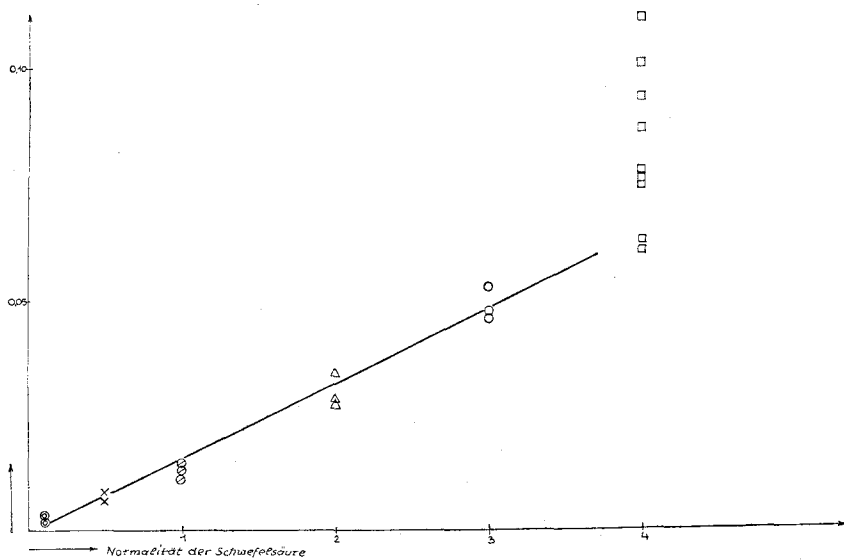


Abb. 5. Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k von der Normalität der Schwefelsäure ($39,5^\circ \text{C}$).

Aus einigen mit Salzsäure durchgeführten Versuchen (vgl. Tabelle 4) ergibt sich ebenfalls der katalytische Einfluß der H-Ionen. Es zeigte sich, daß in salzsaurer Lösung ein viel schnellerer Zerfall der Nitrolsäure

Tabelle 4. Mittelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten einiger an der Abnahme der Nitrolsäure gemessener Versuche.

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} \quad (\text{Zeit in Stdn.})$$

Versuch Nr.	Nitrol-	Schwefel-	Temp. ° C	k . 10 ³	k . 10 ³ (H ₂ SO ₄)/2
	säure				
	Mole/Liter				
1	0,0100	2,00	39,5	78	20
2	0,0101	2,00	39,5	63	16
3	0,0101	1,50	39,5	54	18
4	0,0099	1,50	39,5	47	16
5	0,0100	1,00	39,5	30	15
6	0,0101	1,00	39,5	34	17
7	0,0100	0,500	39,5	15	15
8	0,0099	0,500	39,5	15	15
9	0,0099	0,250	39,5	8,8	18
10	0,0110	0,250	39,5	8,7	17
11	0,0100	0,050	39,5	2,8	(28)
12	0,0100	0,050	39,5	2,7	(27)
13	0,0145	2,00	39,5	76	19
14	0,0193	2,00	39,5	90	23
15	0,00535	2,00	39,5	61	15
16	0,00535	2,00	39,5	75	16
17	0,0106	1,00	39,5	31	16
18	0,0104	1,00	39,5	34	17
19	0,0099	0,500	39,5	16	16
20	0,0102	0,500	39,5	16	16
21	0,00980	2,00	40	120	(30)
22	0,00921	2,00	30	49	—
23	0,0102	2,00	20	19	—
Mittel: 18					

Versuch Nr.	Nitrol-	Salz-	Temp. ° C	$k \cdot 10^3$
	säure			
	Mole/Liter			
24	0,0100	2,00	30	84
25	0,00508	2,00	20	31
26	0,0100	2,00	40	228
27	0,00500	4,00	30	~ 600
28	0,0106	4,00	20	~ 240
29	0,00518	4,00	40	~ 1550

erfolgt als in schwefelsaurer Lösung, daß die Reproduzierbarkeit dieser rascher ablaufenden Versuche (HCl-Konzentrationen 2 und 4 Mole/Liter) noch weniger befriedigend ist als in 4 n Schwefelsäure und daß die Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten selbst innerhalb eines Versuches beträchtliche Streuungen aufweisen. Ferner ergab sich, daß bei Erhöhung der HCl-Konzentration die Geschwindigkeit viel stärker zunimmt als einer linearen Abhängigkeit von der Normalität oder mittleren Ionenaktivität der Salzsäure entspricht.

Die aus den Werten der Tabelle 4 berechenbaren Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskoeffizienten weisen den üblichen Wert von etwa 2,5 auf.

Die an der Stickoxydulentwicklung gemessenen Versuche. Die Zahl der Schüttelungen pro Minute war bei diesen Versuchen so bemessen, daß die Versuchsergebnisse davon unabhängig waren. Wir betrachteten dies als Kriterium dafür, daß die Verteilung des Stickoxyduls zwischen Lösung und Gasraum ständig im Gleichgewicht war. Die Auswertung geschah in der Weise, daß aus der bekannten Einwaage das nach der Stöchiometrie von (1) theoretisch entwickelbare Stickoxydulvolumen v_{th} (reduziert auf Normalbedingungen) berechnet wurde; die Differenz Δv zwischen diesem Wert und dem jeweils schon entwickelten Gasvolumen (reduziert auf Normalbedingungen) ist dann proportional der noch nicht umgesetzten Menge der Nitrolsäure¹⁰.

Die Auswertung der Versuche ergab für das Gesetz erster Ordnung — wie die in den Tabellen 5 und 6 für einige Versuche wiedergegebenen

Tabelle 5.
Konz. der Schwefelsäure: 0,5 Mole/Liter; Konz. der Nitrolsäure:
0,0100 Mol/Liter; 39,5° C.

Zeit (Stdn.)	v (ccm)	Δv (ccm)	$\log \Delta v$	$k \cdot 10^3$
0	0	($v_{th} =$) 45,99	1,6628	—
0,5	1,68	44,31	1,6464	33
1,5	3,5	42,49	1,6284	18
2,0	4,1	41,89	1,6222	12
3,0	5,72	40,27	1,6053	17
5,0	8,05	37,94	1,5786	13
7,0	10,8	35,19	1,5465	16
10,0	14,2	31,79	1,5024	15
24,0	24,5	21,49	1,3324	17
28,0	26,8	19,19	1,2833	13
				Mittel: 15

¹⁰ Korrekturen, welche die Löslichkeit des Stickoxyduls und ihre Abhängigkeit von p_{N_2O} , Temperatur und ionaler Konzentration berücksichtigen, wurden nicht angebracht.

Werte zeigen — Geschwindigkeitskoeffizienten, die — wenigstens im Bereich geringer Mineralsäurekonzentration — hinreichend konstant und bis 90% Umsatz gangfrei waren, so daß man sie zu vergleichenden Betrachtungen heranziehen kann. Auch hier läßt im stark sauren Medium (rascher Reaktionsablauf) die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr zu wünschen übrig. Es fällt auf, daß nach dieser Berechnungsweise sich

Tabelle 6. Mittelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten einiger an der Bildung von Stickoxydul gemessener Versuche.

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{(\Delta v)_1}{(\Delta v)_2} \quad (\text{Zeit in Std. n.})$$

Versuch Nr.	Nitrol-	Schwefel-	Temp. ° C	k · 10 ³	$\frac{k \cdot 10^3}{(\text{H}_2\text{SO}_4)/2}$
	säure				
	Mole/Liter				
30	0,0102	2,00	39,5	82	20
31	0,0112	2,00	39,5	86	21
32	0,0101	2,00	39,5	87	22
33	0,00980	1,00	39,5	41	20
34	0,00970	0,500	39,5	21	21
35	0,0100	0,500	39,5	15	15
36	0,00813	2,00	30,0	30	—
37	0,0103	2,00	20,0	9,0	—

Versuch Nr.	Nitrol-	Salz-	Temp. ° C	k · 10 ³	
	säure				
	Mole/Liter				
38	0,0101	2,00	30,0	48	
39	0,00908	2,00	40,0	150	
40	0,00998	2,00	20,0	14	

k -Werte ergeben, die für Versuche in Schwefelsäure bei 40° C numerisch mit den nach der anderen Methodik erhaltenen Werten übereinstimmen. Bei tieferen Temperaturen dagegen oder bei Anwendung von Salzsäure erhält man wohl auch annähernd konstante und gangfreie Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung, sie sind aber durchwegs kleiner als die nach der anderen Versuchsmethodik gewonnenen.

Die aus Tabelle 6 berechenbaren Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskoeffizienten sind größer als jene der an der Nitrolsäureabnahme gemessenen Versuche.

Aus diesen Befunden kann nichts Näheres über Zwischenreaktionen oder Zwischenstoffe gesagt werden, die zur Bildung des Stickoxyduls

führen. Einen Hinweis über ein auftretendes Zwischenprodukt erhält man jedoch, wenn man die im Reaktionsgemisch intermediär gebildete salpetrige Säure¹¹ zerstört. Zu diesem Zwecke haben wir einige Reaktionslösungen mit Harnstoff oder Aminosulfosäure versetzt. In diesem Falle gibt eine mit Natronlauge eben neutralisierte Probe des Reaktionsgemisches mit Eisenchlorid eine Rotfärbung. Wir vermuten, daß dieses Zwischenprodukt eine Hydroxamsäure ist. In dieser Richtung werden weitere Untersuchungen angestellt.

Zusammenfassung.

Die Kinetik der Zersetzung der Äthylnitrolsäure in saurer Lösung zu Essigsäure und Stickoxydul wird an der Abnahme der Nitrolsäure und an der Bildung des Stickoxyduls gemessen. Zur Ermittlung der jeweiligen Konzentrationen der Nitrolsäure werden Proben des Reaktionsgemisches mit überschüssiger Natronlauge versetzt; der Gehalt dieser Lösungen an (rotgefärbtem) Natriumsalz der Nitrolsäure wird mit dem Stufenphotometer ermittelt. Es wird gefunden, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Äthylnitrolsäure nach dem Gesetz erster Ordnung zerfällt und daß diese Reaktion von Wasserstoffionen katalysiert wird.

¹¹ Sie kann durch Zusatz von Kaliumjodid nachgewiesen werden, das zu Jod oxydiert wird.